

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/10092 A1

- (51) International Patent Classification⁷: **C04B 41/85**
- (21) International Application Number: PCT/EP01/08299
- (22) International Filing Date: 18 July 2001 (18.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
MI2000A001787 1 August 2000 (01.08.2000) IT
- (71) Applicant and
(72) Inventor: **VIGNALI, Graziano** [IT/IT]; Via Porrettana, 210, I-40037 Sasso Marconi (IT).
- (72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant (*for US only*): **GUIZZARDI, Fabrizio** [IT/IT]; Via della Gabella, 1, I-40129 Bologna (IT).
- (74) Agent: **GERVASI, Gemma**; Notarbartolo & Gervasi S.p.A., Corso di Porta Vittoria, 9, I-20122 Milan (IT).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
- with international search report
 - before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: COLOURING PROCESS FOR CERAMIC MATERIALS

(57) Abstract: Process for colouring with pink/orange shades on surface and to a variable depth manufactured items obtained from a ceramic mass added with zinc oxide in an amount of 5 % to 20 % by weight, or with zinc silicate, said process uses a composition being in form of an aqueous or hydroalcoholic solution comprising Cr organic derivatives or inorganic salts alone or in combination with Fe organic derivatives or inorganic salts and/or Zn organic derivatives or inorganic salts, which is applied by controlled absorption onto the surface of the ceramic body before its firing in an oven according to a standard ceramic cycle.

WO 02/10092 A1

BEST AVAILABLE COPY

COLOURING PROCESS FOR CERAMIC MATERIALS

Field of the invention

The present invention relates to a new colouring composition and to the related
5 process of application onto ceramic supports.

In particular, the composition according to the invention consists of an aqueous or
hydroalcoholic solution of chrome or iron/chrome inorganic salts or organic deriva-
tives, possibly in combination with aqueous or hydroalcoholic solutions of zinc in-
organic salts or organic derivatives, suitable to be applied onto stoneware ceramic
10 supports added with zinc oxide or zinc silicate, so as to obtain new color shades
on surface and in depth.

State of the art

The word stoneware indicates a particular group of ceramic products character-
ized by the presence of one or more crystal phases immersed in a main glass
15 phase; the peculiarity of stoneware is its very low water absorption value, which
should be lower than 0.5%. Glazed stoneware represents a particular type of
stoneware, in which the technical features of the finished ceramic item substan-
tially reminds the ones of porcelain.

In nature there are no individual raw materials (clays) already showing in their
20 natural state all the features required to obtain stoneware, and it is therefore al-
ways necessary to prepare mixtures of various components. Raw materials com-
monly used belong to different mineral groups, each of them exerting a specific in-
fluence onto the mixtures. A typical mixture composition for stoneware is the fol-
lowing:

25

Raw materials	Comp. %
Plastic and non-plastic clays	40-50
Feldspar	30-40
Quartz	10-15

Clay materials provide the structure and plastic features of the raw material, i.e. its
formability, and its resistance before and after firing. Feldspar is the melting ele-

BEST AVAILABLE COPY

Färbelösung auf die Keramikoberfläche auf, gegebenenfalls mehrfach, lässt die so beschichtete Keramik in einem Ofen vortrocknen bei ca. 60–70°C, und brennt anschließend das Material in einem Ofen bei ca. 1200°C. Vorzugsweise werden Lösungen von Salzen der betreffenden Metallionen mit organischen Säuren, wie Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Zitronensäure oder Milchsäure, und Aminocarbonsäuren, beispielsweise EDTA oder NTA, verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Citraten aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit und Stabilität.

Weiterhin hat sich herausgestellt, daß ein Zusatz von Kaliumnitrat, Natriumfluorid oder ähnlichen Substanzen, welche als Mineralisatoren wirken, die Ausbildung des gewünschten Farbtones besonders gut unterstützt.

Es ist vorteilhaft, jedoch nicht zwingend, die Zinnverbindung kurz vor dem Gebrauch herzustellen, wobei die Herstellung durch Umsetzung von käuflichem Zinn-dioxyd mit Zitronensäure erfolgt. Hierzu wird die wässrige Suspension von Zinn-dioxyd mit Zitronensäurelösung versetzt, die vorher mit etwas Ammoniak auf einen pH-Wert von 6–7 abgepuffert worden ist. Die Umsetzung erfolgt unter Rückfluß bei Temperaturen von 100°C. Die so entstehende Zinn-citratlösung ist eine wasserklare, stabile Flüssigkeit mit einem Zinngehalt von ca. 11 Gew.-%.

Eisencitrat ist eine im Handel käufliche Substanz, die nicht gesondert hergestellt werden muß. Das Gewichtsverhältnis der beiden Metallsalze in der Färbelösung beträgt 1,5 : 1 bis 3 : 1, d. h. ca 2/3 Eisenlösung wird mit 1/3 Zinnlösung vermischt, die dann die fertige Färbelösung ergibt.

Zur Erzeugung von Mustern auf der Oberfläche kann die Färbelösung durch Sprühen, Tauchen, Malen, Drucken usw. nur auf die Teile der Oberfläche aufgetragen die eingefärbt werden sollen, wobei die Lösungen je nach aufgetragener Menge mehr oder weniger tief in die Keramikmasse eindringen. Verfärbungen treten so üblicherweise bis zu einer Tiefe von 0,5 bis 2 mm ein, so daß sowohl eine Musterung der Oberfläche, als auch eine Bearbeitung beispielsweise durch Schleifen oder Polieren möglich ist.

Durch das Brennen wird der organische Ligand, das Citrat-anion verbrannt und die zurückbleibenden Metalloxyde werden in die Keramik unter Bildung von farbigen Pigmenten in die vorgegebenen Wirtsgitter eingebaut.

1. Farbmessungen

Der erhaltene Farbton wurde mit einem Minolta-Chromameter CR 200 ermittelt, wobei die CIE-Normlichtart C (6774K) verwendet wurde. Bei der Ermittlung der Werte wurde das in ISO- und DIN-Normen empfohlene L*a*b*-Farbsystem verwendet. Das L*a*b*-Farbsystem stellt einen Farbkörper dar, durch den drei Achsen gelegt wurden. Die senkrechte Achse ist die L*-Achse und steht für die Helligkeit der Farbe. Die Achsen a* und b* sind in der horizontalen Ebene (Farbkreis) untergebracht, wobei a* für den Farbton und b* für die Sättigung steht.

Tabelle 1

Farbwerte nach dem L*a*b*-System

Lösung	L*	a*	b*
Blindwert	74	-2,1	+18
erfindungsgemäße Färbelösung	90	45	50

Patentansprüche

1. Verfahren zum Orangefärben von Keramikoberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Färbung eine Färbelösung, bestehend aus einer organischen und/oder anorganischen Eisen- und Zinnverbindung verwendet wird, die Färbelösung einen pH-Wert von 6 bis 7 aufweist, das Gewichtsverhältnis der beiden Komponenten zueinander 1,5 : 1 bis 3 : 1 beträgt und das zu färbende Keramikmaterial festes Zirkoniumdioxid in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Färbelösung auf die Oberflächenschicht, gegebenenfalls mehrfach, aufbringt, nach Vortrocknen des Keramikmaterials bei 65 bis 70°C, dieses dann bei 1200°C bis 1400°C bei einer Brenndauer von 0,5 bis 5 Stunden brennt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbelösung bis 12 Gew.-% Zinn enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisen- und Zinnverbindung jeweils in Form ihrer Citratverbindungen verwendet werden.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbelösung zusätzlich Mineralisatoren enthält.

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY